Jahrgang VI
1928

Lieferung 10/12
Seite 113—160

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift
für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Eigentümer und Herausgeber:

Ing. J. Hellmann und **Privatdozent Dr. Rob. Strebinger.**

Redaktion: **Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger,** Wien, IV. Postamt 126, Postfach

Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dozent Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Torronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Dr. G. LUNDE (Oslo, Norge), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Professor V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Prof. E. PHILIPPI (Innsbruck), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDY (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen

	Seite
M. Georges Denigès: Identification de l'Yohimbine par micro-cristallographie	113
R. Lucasu. Fr. Graßner: Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik	116
Friedrich Böck u. Karl Beaucourt: Ueber Fehlerquellen bei der organischen Mikroelementaranalyse	133
H. Leitmeier: Ein sehr empfindlicher Nachweis der Phosphorsäure in Mineralien und Gesteinen	144
F. Pawelka: Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Fluoride	149
A. Martini: Ueber einige neuere innere Komplexe des metallischen Nitrosophenylhydroxylamins und ihre Anwendung bei der mikrochemischen Analyse	152
W. P. Malitzky: Ueber Tüpfelanalyse	157

Mit 8 Abbildungen und 4 Tafeln.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Lieferungen.

Inhaltsverzeichnis für Jahrgang VI liegt bei.

Institute for mechanical Precision

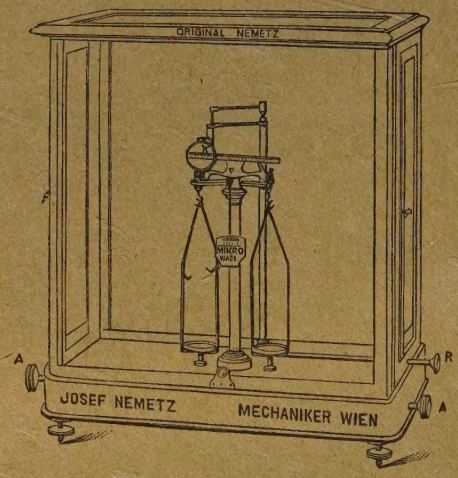
Established 1874 **JOS. NEMETZ** Established 1874

Vienna, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Telephon 64-29.

Philadelphia 1221 Archstreet Pa. U. S. A.

Scales of Microchemistry

Scales Mikrohydrostatic



All Laboratory Apparatus and Reagents for microchemistry

Especialy Reagents of **F. Feigl,** Indicators for the Determination of H-Jon Concentrations. Analytical Balances, Automatic Balances **Patent Nemetz,** Rider Carrier **Patent Nemetz,** Analytical Weights for Druggists, Jewelers, Bankers and other Commercial and Scientific Purposes.

Demand Catalogue Nr. 1928.

Originalabhandlungen.

Identification de l'Yohimbine par micro-cristallographie.

par M. Georges Denigès.

(Institut de Chimie biologique et médicale à l'Université de Bordeaux.)

I. Il n'existe pas, pour ainsi dire, de réaction vraiment caractéristique de l'Yohimbine libre ou salifiée.

Le manque de combinaisons insolubles, de cet alcaloïde, rend, d'autre part, dificiles les tentatives qu'on peut faire pour l'identifier, par micro-chimie.

La forme très typique de ses cristanx et de ceux de son chlorhydrate, que j'ai pu obtenir, réversiblement, avec une très grande facilité, même en opérant avec des fractions de milligramme seulement, de ce produit, m'a permis d'en déceler, en quelques instants, des traces très minimes, par voie micro-cristalline.

J'examinerai, d'abord, le cas de l'Yohimbine libre. Pour la caractériser, on en mettra quelques parcelles (1à—2 dixièmes de milligramme) sur une lame de verre porte-objet; on les dilue dans une très fine gouttelette, non étalée et d'un diamètre n'excédant pas 4 millimètres, d'acide chlorhydrique étendu au dixième.

On porte, ensuite, la lame à 2 centimètres, environ, au dessus d'une toute petite flamme (de 15 à 20 millimètres, au plus, de hauteur) de lampe à essence, de facon à ce que la pointe de la flamme soit au niveau du centre de la goutte.

Dès qu'l se sera formé un très fin liseré blanchâtre au pourtour de la préparation, on laissera le reste de la solution s'évaporer seul et, pour que cette évaporation se fasse dans de bonnes conditions, on déposera la lame sur un vase de Bohême ou un verre à précipité de dimensions telles que les extrémités de la lame soient soutenues par le bord du récipient, sa partie centrale, où se trouve l'essai, n'étant pas en contact avec le verre mais se trouvant immergée, en quelque sorte, dans l'air.

En examinant à sec, au microscope, on voit la préparation parsemée de lames rhombiques, soit isolées, soit très souvent groupées, comme en présente le cholestérol hydraté, et formés de cristaux de chlorhydrate d'Yohimbine (Fig. 1, Tabl. I).

Le résidu, ainsi obtenu, est délayé dans une gouttelette d'eau, sans étaler cette dernière. On porte ensuite, à son contact, la pointe d'un agitateur effilé, mouillée d'ammoniaque.

Quand la dose de ce réactif est insuffisante, on observe la formation d'un trouble blanc produit par de l'Yohimbine libérée par l'alcali. On le fait disparaître en renouvelant l'addition d'une nouvelle trace d'ammoniaque apportée, dans les mêmes conditions que précédemment, dans la préparation à laquelle on la mélange, à l'aide de la même pointe d'agitateur: l'Yohimbine est, en effet, soluble dans un excès d'ammoniaque.

Ce point atteint, on chauffe la lame comme il a été dit plus haut, avec la même petite flamme, mais en promenant cette lame, d'un mouvement circulaire, de façon à ce que la pointe de la flamme, au lieu de rester fixe au dessous mais au centre de la préparation, échauffe une couronne circulaire, concentrique à celle-ci et d'un diamètre moyen d'environ 2 à 3 centimètres.

Dès qu'un liseré blanc se sera formé au pourtour du résidu, on cessera de chauffer et on laissera évaporer spontanément le reste du liquide, dans les conditions plus haut précisées.

On examine alors la préparation, à sec, au microscope et on la trouve parsemée de cristaux d'Yohimbine, se présentant sous forme de longues aiguilles, groupées, plus ou moins régulièrement autour d'un centre et parfois de prismes plus courts, plus trapus ou de pyramides tronquées rappelant, dans une certaine mesure, les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien formés, souvent, dans les urines fermentées (Fig. 2, Tabl. I).

On peut compléter ces réactions, en délayant le résidu (soit de chlorhydrate d'Yohimbine, soit de base libre), dans une gouttelette d'ammoniaque, y ajoutant une gouttelette, encore plus minime, d'une solution à 2 ou 3 p. 100 de nitrate d'argent puis, après mélange, une très petite quantité de lessive de soude: la préparation brunit par suite des propriétés réductrices, attribuées depuis longtemps à l'Yohimbine, mais en outre — ce qui n'a pas été signalé — si, après cinq ou six minutes de contact, on couvre la préparation avec une lamelle de verre et si on l'examine à un fort grossissement, au microscope, on la voit parsemée de groupements crstallins, affectant la forme d'oursins, isolés ou groupés en une sorte de mosaïque et de coloration jaune brunâtre.

II. S'il s'agit d'identifier un sel d'Yohimbine, tel que le chlorhydrate — le seul des sels de cet alcaloïde employé en médecine — on procède d'une façon inverse que pour la base libre.

On en dissout, d'abord, 1 à 2 dixièmes de milligramme dans une gouttelette d'eau, rendue ammoniacale; on évapore par échauffement circulaire, suivant la technique indiquée plus haut, et l'on observe les groupements aiguillés des cristaux d'Yohimbine. Le résidu est dissous dans l'acide chlorlydrique au dixième, en volume.

Une seconde évaporation, après échauffement central, fournira les lames rhombiques. Enfin, ce second résidu, en présence de nitrate d'argent ammoniacal sodique, donnera la teinte brune et les groupements cristallins, jaune brun, plus haut signalés.

Du reste, si l'on voulait se borner à cette dernière réaction, il suffirait de préparer, extemporanément, une petite quantité de nitrate d'argent ammoniacal sodique, d'en déposer une goutte sur une lame de verre et de projeter, sur cette goutte, quelques parcelles d'Yohimbine libre ou salifiée.

En moins d'une minute, apparaîtraient, surtout au pourtour de la préparation et augmentant vite en nombre, les groupements cristallins, jaune brunâtre, dont il vient d'être question.

Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik.

Von R. Lucas und Fr. Graßner.

(Aus dem Analytischen Laboratorium des Oppauer Werkes der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.)

Fünfzehn Jahre sind seit jenem Vortrag von Pregl auf der Naturforscherversammlung in Wien verflossen, durch welchen weitere Kreise auf die organische Mikroanalyse aufmerksam gemacht wurden; die Eleganz und Exaktheit seiner Methoden konnte Pregl damals durch eine Mikroelementaranalyse und Mikromolekulargewichtsbestimmung von Acetanilid, welche Methoden in der kurzen Zeitspanne eines Experimentalvortrages praktisch vorgeführt wurden, zeigen. Wohl waren zu jener Zeit bereits die mikrochemischen Arbeiten von Emich, Schoorl, Behrens, Kley u. a., welche sich vornehmlich auf das Gebiet der qualitativen Mikroanalyse erstreckten, bekannt. Was aber hauptsächlich fehlte, waren quantitative Methoden, insbesondere auf organisch-analytischem Gebiet; das Verdienst, die Grundlagen dafür geschaffen zu haben, gebührt unbestreitbar Pregl. Einige Zeit hat es dann gedauert, bis sich die mikroanalytische Methodik einbürgerte; zuerst wurde sie naturgemäß von den wissenschaftlichen Instituten der Hochschulen usw. übernommen, dann drangen die Methoden allmählich auch in die Praxis des Fabrikbetriebes ein. Anfänglich betrachtete man dort die Mikroanalyse oft mit etwas skeptischer Miene; heute darf wohl dieser Standpunkt als überwunden gelten. Man merkte bald, daß dieser neue Sproß der analytischen Methodik die Makromethoden nicht nur wertvoll ergänzen kann, sondern daß auch die Mikromethoden durch die Möglichkeit der wesentlich rascheren Durchführung vor manchen Makromethoden den Vorzug verdienen. Gerade die rasche Durchführbarkeit und die dabei nicht mangelnde Exaktheit der Mikromethoden lassen diese u. E. für die analytische Praxis des Fabrikbetriebes mit ihren oft rasch zu erledigenden Serienanalysen als besonders geeignet erscheinen. Die Angaben der Literatur über die Benützung von Mikromethoden in der Technik sind bis jetzt nicht gerade zahlreich; bemerkenswert ist eine neuere Arbeit von A. Meixner und F. Kröcker im Heft 7/9 des 5. Jahrganges

dieser Zeitschrift in der sie von der vorzüglichen Bewährung der Pregl schen Methoden im Fabrikbetrieb berichten. Wie die genannten Autoren, so halten auch wir es im Interesse der Sache für angebracht, daß die Erfahrungen auf diesem Gebiete von möglichst verschiedenen Seiten mitgeteilt werden; auf diese Weise dürfte ein weiterer Ausbau und eine gedeihliche Förderung der mikroanalytischen Methodik möglich sein.

Als wir vor etwa sechs Jahren auf Anregung des Vorstandes des hiesigen Forschungslaboratoriums, Herrn Direktor Doktor Mittasch, die Mikroanalyse im Analytischen Laboratorium einführten, gingen wir von folgenden Gesichtspunkten aus: Nicht nur bei Materialmangel, also auf ihrem eigentlichsten Gebiete, sollten die Mikromethoden Verwendung finden; wir wollten die Mikroanalyse auch für die Untersuchung technischer Produkte heranziehen, obwohl dort die Frage des Materialmangels nicht bestand. Ausschlaggebend war hier die Möglichkeit, durch die Verwendung von Mikromethoden in erster Linie Ersparnisse an Zeit, dann auch an Raum und Energien zu machen. Auch bei der Ermittlung geringer Mengen von Verunreinigungen in technischen Produkten, bei der man auf makroanalytischem Wege von großen Einwagen ausgehen mußte, konnten gegebenenfalls durch die Benützung von Mikromethoden wesentliche Zeitersparnisse erzielt werden. Ueber das bis jetzt von uns Erreichte soll im folgenden kurz berichtet werden; sofern es sich um die Verwendung bekannter Methoden handelt, sollen diese nur kurz kritisch gestreift werden; prinzipiell neue Verfahren werden wir ausführlicher beschreiben.

Vor geraumer Zeit waren wir vor die Aufgabe gestellt, in Teeren, Teerölen, Benzinen und sonstigen flüssigen Brennstoffen

Schwefelbestimmungen

auszuführen; der Gehalt der Proben an flüchtigem Schwefel bewegte sich in den Grenzen zwischen einigen Tausendstel- und mehreren Prozenten. Da es sich um rasch auszuführende Serienanalysen handelte, war es naheliegend, hier Mikromethoden heranzuziehen. Wir benützten bei den ersten Versuchen das Pregl sche Perlenrohr[1], welches uns bei der Ermittlung

[1] Pregl, Mikroanalyse 1923, Seite 124.

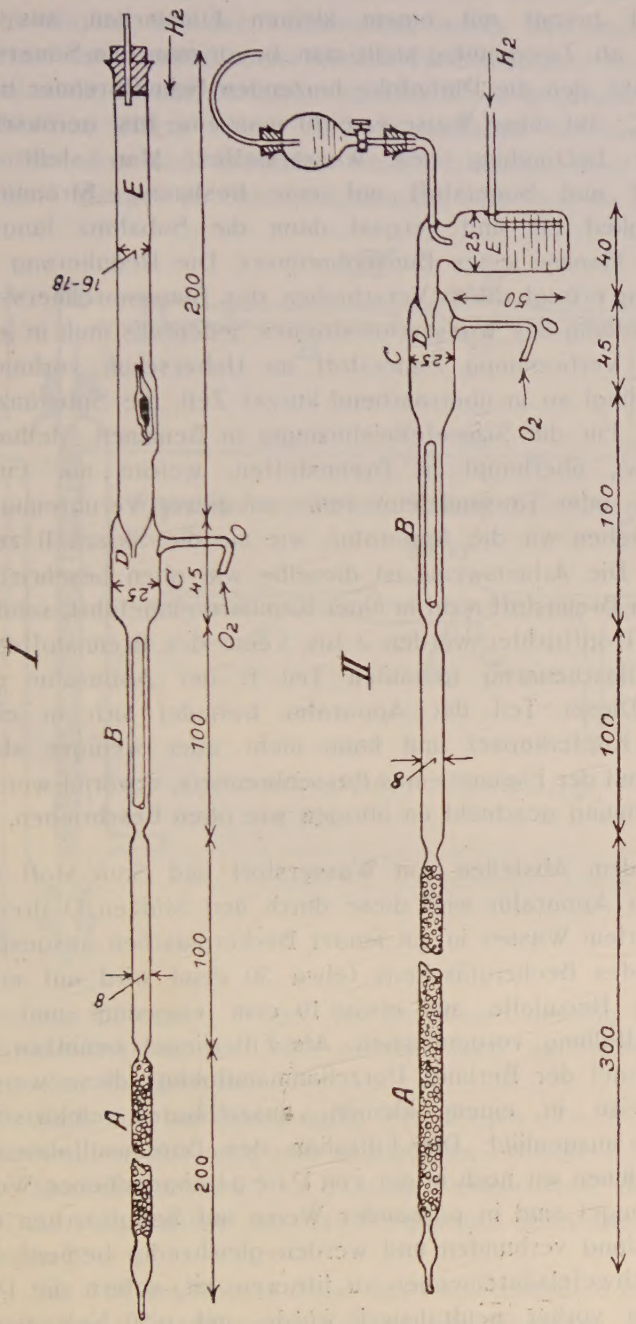
des flüchtigen Schwefels in festen Brennstoffen[2] (Kohlen, Briketts usw.) bereits gute Dienste geleistet hatte und noch leistet, mußten aber die Erfahrung machen, daß bei zu lebhaftem Sauerstoffstrom immer unverbrannte Teile des Teeröls usw. über die Platinfolie wegdestillierten, die Apparatur also einer dauernden peinlichen Aufsicht bedurfte. Auch Explosionen der Substanzdampf-Sauerstoff-Gemische waren nicht selten. Wir haben nun das Pregl sche Perlenrohr modifiziert; es gelingt mit dieser modifizierten Apparatur mühelos in ganz kurzer Zeit, die Substanz zu verbrennen, ohne daß Teile von ihr unzersetzt über die Platinfolie hinwegdestillieren. Das Prinzip der Arbeitsweise ist folgendes: Man vergast die Substanz im Wasserstoffstrom und läßt das Substanzdampf-Wasserstoff-Gemisch aus einer Kapillare im Sauerstoffstrom abbrennen. Die Gase streichen über glühende Platinfolie; die entstandene Schwefelsäure wird an den mit verdünntem Perhydrol benetzten Porzellanperlen absorbiert.

Die Konstruktion der aus Bergkristall gefertigten Apparatur, wie wir sie für die Schwefelbestimmung in Teeren, Teerölen und ähnlichen Produkten benützen, ergibt sich aus der Skizze I:

Die Arbeitsweise ist folgende: Nachdem die Porzellanperlen[3] des Perlenteiles A mit neutraler Perhydrollösung 1 : 5 benetzt worden sind, wird der Apparat an Stativen in passender Weise montiert. Auf der Makrowage werden in einer verschlossenen, langschäftigen Kapillare etwa 50 bis 200 mg des Oels usw. abgewogen (je nach dem Schwefelgehalt); inzwischen wird durch die Apparatur von H_2 her Wasserstoff geleitet, um die Luft zu verdrängen. Der Wasserstoff (wie auch der Sauerstoff) werden den üblichen Bomben entnommen; die Gase treten über Druckregler und mit verdünnter Lauge gefüllte Waschfläschchen, die gleichzeitig als Blasenzähler dienen, bei H_2 beziehungsweise O_2 in die Apparatur ein; sie können durch Präzisionsquetschhähne gedrosselt werden. Nun wird die Platinfolie B zum Glühen gebracht und die Kapillare, auf einem Porzellan- oder Platinschiffchen ruhend, in den Teil E rasch eingeführt (die eine Spitze der Kapillare wird vorher abgebrochen). Durch Oeffnen des Prä-

[2] Vergl. dazu auch A. Benedetti-Pichler. Ztschr. analyt. Chemie 1922, Seite 321.

[3] Man achte beim Einkauf der Porzellanperlen darauf, daß man keine poröse Ware erhält.

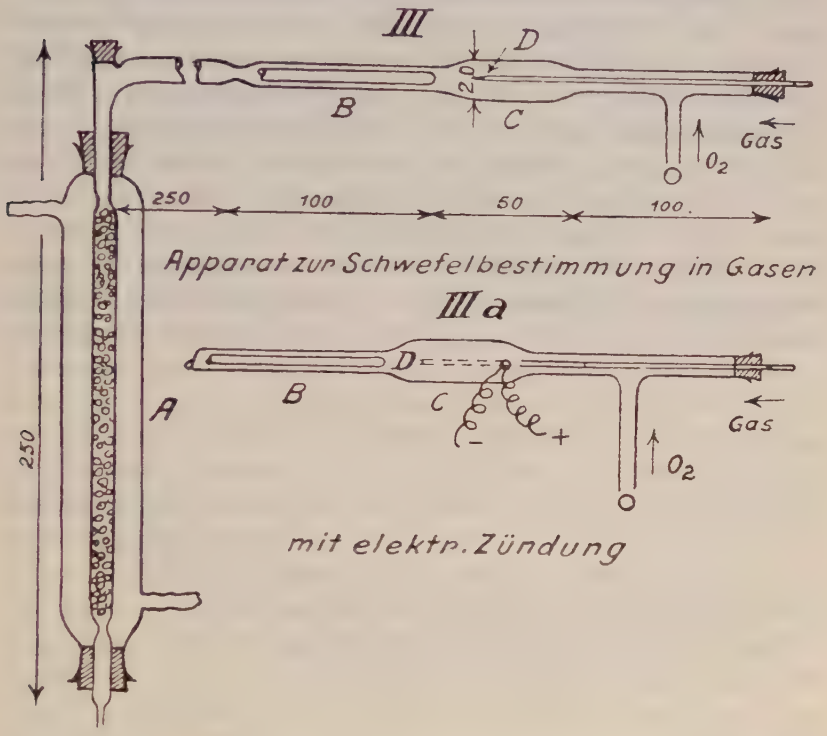


Apparat zur Schwefelbestimmung in Teeren, Benzinen u.s.w.

zisionsquetschhahnes läßt man nun Sauerstoff bei O eintreten; der Wasserstoff brennt mit einem kleinen Flämmchen aus der Kapillare D ab. Zweckmäßig stellt man, bevor man den Sauerstoff eintreten läßt, den die Platinfolie heizenden Schnittbrenner unter die Kugel C; auf diese Weise erreicht man eine fast geräuschlos verlaufende Entzündung des Wasserstoffes. Man stellt nun Wasserstoff und Sauerstoff auf eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit ein und vergast dann die Substanz langsam mittels der Flamme eines Bunsenbrenners. Die Regulierung der Verbrennung erfolgt durch Verschieben des Bunsenbrenners und durch Drosselung des Wasserstoffstromes; jedenfalls muß in jeder Phase der Verbrennung Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden sein. Es gelingt so in überraschend kurzer Zeit, die Substanz zu verbrennen. Für die Schwefelbestimmung in Benzinen, Methanol, Benzol usw., überhaupt in Brennstoffen, welche nur einige Hundertstel- oder Tausendstelprozente an dieser Verunreinigung enthalten, haben wir die Apparatur, wie sie die Skizze II zeigt, konstruiert. Die Arbeitsweise ist dieselbe wie oben beschrieben; nur wird der Brennstoff nicht in einer Kapillare eingeführt, sondern durch den Tropftrichter werden 2 bis 5 ccm des Brennstoffes in den waschflaschenartig gebauten Teil E der Apparatur eingeblasen. Dieser Teil der Apparatur befindet sich in einer passenden Kupferkapsel und kann mehr oder weniger stark, schließlich mit der Flamme eines Bunsenbrenners, erwärmt werden. Die Verbrennung geschieht im übrigen wie oben beschrieben.

Nach dem Abstellen von Wasserstoff und Sauerstoff und Erkalten der Apparatur wird diese durch den Stutzen O dreimal mit destilliertem Wasser in ein Jenaer Bechergläschen ausgespült, der Inhalt des Bechergläschens (etwa 50 ccm) wird auf einer elektrischen Heizplatte auf etwa 10 ccm eingeengt und die Bariumsulfatfällung vorgenommen. Als Filtertiegel benützen wir die Mikrotiegel der Berliner Porzellanmanufaktur; diese werden zehnstückweise in einem kleinen, ausziehbaren elektrischen Röhrenofen ausgeglüht. Die Filtration des Bariumsulfatniederschlages nehmen wir noch in der von P r e g l angegebenen Weise vor; fünf Tiegel sind in passender Weise mit Saugflaschen und Saugvorrichtung verbunden und werden gleichzeitig bedient. Die geringen Schwefelsäuremengen zu titrieren, ist, sofern die Perhydrollösung vorher neutralisiert wurde, mit n/50 Natronlauge

unter Verwendung von Mikrobüretten und Methylrot als Indikator wohl möglich; bei der Verbrennung geben allerdings die in den Teeren usw. enthaltenen Stickstoffverbindungen Spuren saurer Stickoxyde, so daß die titrimetrischen Werte gegenüber den gravimetrischen öfters etwas zu hoch ausfallen, für eine technische Analyse aber noch brauchbar sind. Oft können aber solche Oele größere Mengen an Chlorverbindungen enthalten, die bei der Ver-



brennung Salzsäure liefern. Wir bestimmen deshalb die geringen Schwefelsäuremengen jetzt ausschließlich auf gravimetrischem Weg über Bariumsulfat.

Auch für die Bestimmung des Schwefels in Gasen (insbesondere des organisch gebundenen Schwefels) benützen wir eine Modifikation des Pregl'schen Perlenrohres; die Skizze III gibt die Konstruktion des aus Bergkristall gefertigten Apparates wieder.

Der Teil des Rohres A mit den Porzellanperlen ist knieförmig abgebogen und mit einem Kühlermantel versehen. Die Arbeits-

weise ist kurz folgende: Der Platinkontakt B wird durch einen Schnittbrenner erhitzt; durch den Stutzen O strömt über Kupferoxyd-Bleichromat gereinigter Sauerstoff durch ein Differentialmanometer ein. Die Vitreosil-Kapillare D, von der man sich mehrere mit verschiedenen lichten Oeffnungen vorrätig hält, wird bis etwa 2 cm an den Kopf des Platinkontaktes herangeschoben; durch sie läßt man nun das zu untersuchende Gas, welches durch eine geeignete Meßvorrichtung geht, einströmen. Das Gas entzündet sich; die Kapillare wird nun so weit vor oder zurückgeschoben, daß die Flamme des abbrennenden Gases den Kopf des Platinkontaktes auf Hellrotglut erhitzt. Die Flamme des Schnittbrenners wird nun abgestellt, da das abbrennende Gas den Platinkontakt automatisch weiterheizt. Insbesondere für die Aufstellung in Betrieben haben wir auch einen Apparat mit elektrischer Zündung (Skizze IIIa) konstruiert. Mittels Metallkapseln sind zwei dicke Platindrähte in den Teil D der Apparatur eingekittet; den Zündfunken liefert ein Induktorium. Ein vorheriges Erhitzen des Platinkontaktes von außen durch eine Heizflamme ist nicht erforderlich; auch hier heizt das abbrennende Gas den Kontakt selbsttätig. Man verbrennt je nach dem Schwefelgehalt des Gases (Gramme bis Milligramme Schwefel im Kubikmeter Gas) einige Liter bis mehrere hundert Liter des Gases; in einer Stunde können etwa 50 Liter Gas verbrannt werden. Das Kondensat tropft aus dem Perlenrohr in einen untergestellten Jenaer Kolben und wird nach dem Ausspülen der Apparatur auf der elektrischen Heizplatte eingeengt. Dann erfolgt in üblicher Weise die mikroanalytische Ermittlung der Schwefelsäure über Bariumsulfat. Die beschriebenen Methoden zur Schwefelbestimmung in Teeren, Benzinen, Gasen und ähnlichen Produkten mittels des modifizierten Pregl'schen Perlenrohres sind bei uns seit fast drei Jahren eingeführt; sie dürften an Raschheit und Exaktheit von keinem der bis jetzt bekannten Verfahren übertroffen werden.

Wir haben oben erwähnt, daß die Ermittlung des flüchtigen Schwefels in Kohlen, Briketts, Koks usw. in der Schwefelapparatur, wie sie Pregl angibt, von uns ausgeführt wird; mit einer kleinen Abänderung läßt sich diese Apparatur auch für die Bestimmung des Gesamtschwefels nach Eschka benützen. H. Merten hat im hiesigen Laboratorium darüber eingehende Versuche angestellt und gefunden, daß die von ihm „Mikro-Eschka" genannte Methode für die serienweise Bestimmung des Gesamtschwefels in

festen Brennstoffen recht brauchbar ist. Die Apparatur ist ein Pregl sches Perlenrohr, dessen vorderer Teil bis zum Platinkontakt aus Bergkristallrohr von 12 mm l. W. besteht; der übrige Teil ist aus solchem von 8 mm l. W. angefertigt. Der Brennstoff wird in Mengen von 50 bis 150 mg in ein Platinschiffchen (70 × 8 × 10 mm) eingewogen und mit der doppelten Menge der Eschka-Mischung (Magnesiumoxyd und Natriumcarbonat) mittels eines kleinen Kupferspatels vermengt. Das Schiffchen wird in das Rohr bis etwa 5 cm vor den Platinkontakt eingeführt. Man leitet nun Sauerstoff durch das Rohr und erhitzt das Schiffchen langsam mit dem Bunsenbrenner. Etwaige flüchtige Schwefelverbindungen werden an der glühenden Platinfolie zu Schwefelsäure oxydiert, die sich in dem mit verdünnter Perhydrollösung benetzten Perlenteil des Rohres kondensiert. Das Schiffchen samt Inhalt wird dann mit Wasser ausgekocht, das Kondensat aus dem Perlenteil durch Ausspülen hinzugegeben und die Flüssigkeit filtriert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird die Bariumsulfatfällung ausgeführt und das Bariumsulfat mikroanalytisch wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Halbmikrobestimmung organisch gebundenen Halogens.

Während die von Pregl angegebene Methode bei festen Substanzen keine nennenswerten Schwierigkeiten bereitet, ist die Halogenbestimmung in flüssigen Stoffen nach dieser Methode mit Unannehmlichkeiten verknüpft. Wir bekamen des öfteren chlor- und bromhaltige, niedrig siedende Flüssigkeiten zur Analyse; trotz langsamster Vergasung im Sauerstoffstrom gelangten immer unzersetzte Substanzdämpfe über die Platinfolie beziehungsweise das Platinnetz in den Perlenteil. Da wir die Methode nach Carius wegen ihrer immerhin etwas umständlichen Arbeitsweise nicht anwenden wollten und auf eine titrimetrische Ermittlung des Halogens Wert legten, modifizierten wir die Pregl sche Apparatur in ähnlicher Weise wie bei der Schwefelbestimmung. Die von uns jetzt benützte Apparatur zur Halbmikrobestimmung organisch gebundenen Halogens ist im Prinzip gleich gebaut wie die in der Skizze I beschriebene Schwefelapparatur. Der Teil E ist hier etwa 150 mm lang und aus 12 mm weitem Bergkristallrohr angefertigt; der Absorptionsteil A ist 250 mm lang bei 12 mm l. W. dieses Rohrteiles. Er ist mit kleinen Raschigringen gefüllt; an ihn ist eine kleine Gaswaschflasche durch eine Gummiverbindung ange-

schlossen. Die Glasringe des Absorptionsteiles werden mit 20 ccm etwa n/1 halogenfreier Natronlauge benetzt; mit der von den Ringen abfließenden Natronlauge wird das Waschfläschchen beschickt. Nun wird die Apparatur, wie oben bei der Schwefelbestimmung beschrieben, mit Wasserstoff gespült, die Substanz (zirka 50 mg) Flüssigkeiten in langschäftigen Kapillaren auf Platinschiffchen) in den Teil E eingeschoben und das Wasserstoffflämmchen bei D durch Hinzutretenlassen von Sauerstoff entzündet. Man verfährt nun genau wie bei der Schwefelbestimmung; gegebenenfalls kann man (bei leichtflüchtigen Substanzen) den Teil E kühlen. Nach dem Vergasen beziehungsweise Verbrennen der Substanz, das in knapp 20 Minuten erledigt werden kann, wird der Absorptionsteil A durch den Stutzen O mit destilliertem Wasser ausgespült und die Waschwässer mit dem Inhalt des Waschfläschchens vereinigt (bei richtig ausgeführter Verbrennung darf dieses kein Halogen enthalten). Die etwa 150 ccm betragende Reaktionsflüssigkeit wird nun zur Reduktion der Halogensauerstoffverbindungen mit 3 ccm 10prozentiger Natriumnitritlösung und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt; nach Zugabe von Eisenammoniakalaun und n/10 Silbernitratlösung im Ueberschuß wird die Flüssigkeit bis zum Zusammenballen des Halogensilbers kurze Zeit gekocht und der Silbernitratüberschuß mit n/10 Rhodanammonlösung, die sich in einer P r e g l schen Mikrobürette befindet, zurücktitriert. Auf diese Weise kann eine Halogenbestimmung in etwa einer Stunde erledigt werden.

Stickstoffbestimmungen.

An der von P r e g l angegebenen M i k r o - D u m a s - Apparatur[4] haben wir den Hebelhahn durch den u. E. leichter zu regulierenden Präzisionsquetschhahn, der auf einem passenden Gestell montiert ist, ersetzt; an Stelle des Bockgestelles, auf dem das Verbrennungsröhrchen aufliegt, benützen wir einen rechteckigen Winkeleisenrahmen, an dessen einer Längsseite ein Eisenstab eingenietet ist. Der Rahmen wird mittels des Haltestabes und einer Muffe an einem Stativ befestigt. Die Vorteile dieser Anordnung liegen in der Verstellbarkeit des Rahmens und in der Möglichkeit eines bequemen Hantierens mit dem beweglichen Brenner. Im übrigen bereitet die M i k r o - D u m a s - Bestimmung nach der

[4] P r e g l, Mikroanalyse 1923, Seite 86.

von Pregl angegebenen Arbeitsweise keine besonderen Schwierigkeiten und ist auch von weniger Geübten leicht zu erlernen. Als Verbrennungsröhren benützen wir Supremaxglasröhren mit der von Pregl angegebenen Füllung; die 10-ccm-Füllung mit drahtförmigem Kupferoxyd, welche nach jeder Analyse erneuert werden soll, belassen wir allerdings bis zu etwa 25 Analysen[5]. Für die Bestimmung des Stickstoffes in Kohlen, Briketts, Koksen und ähnlichen Produkten, die wir serienweise erledigen, beträgt die Einwage etwa 30 bis 50 Milligramm, welche mit dem feinen, ausgeglühten Kupferoxyd innig gemischt werden.

Hier sei in Kürze auf die in unserem Laboratorium benützten Mikrowagen hingewiesen. Von den uns zur Verfügung stehenden Wagen bevorzugen wir das Madell von Kuhlemann; auch die Sartorius-Wagen (mit und ohne sogenannten Balkenschutz) arbeiten zu unserer Zufriedenheit. Zur raschen Abwägung kleiner Mengen von Kohle und ähnlichem für die Stickstoff- und Schwefelbestimmung (zirka 30 bis 50 mg) leisten uns Torsionswagen von Hartmann und Braun, Frankfurt a. M., gute Dienste.

Ueber die Anwendung der Mikro-Kjeldahl-Methode in der Industrie liegen bereits einige Arbeiten vor.[6] Die Autoren äußern sich über das Ergebnis in jeder Weise befriedigend. Wir benützen die Methode, wie sie Pregl angibt, für die Bestimmung des Stickstoffes in Hefen, Melassen, Harnstoffpräparaten und ähnlichem und haben damit gute Erfahrungen gemacht. Zum Aufschluß benützten wir kleine Hartglaskölbchen, den Makrokolben nachgebildet; die Kölbchen werden, auf einer durchlochten Asbestscheibe stehend, durch Mikrobrenner erhitzt.

Anläßlich einer Arbeit über Aminosäuren haben wir uns auch mit der Mikro-Van-Slyke-Methode vertraut gemacht; die sehr zweckmäßig konstruierte Apparatur liefert befriedigende Resultate.

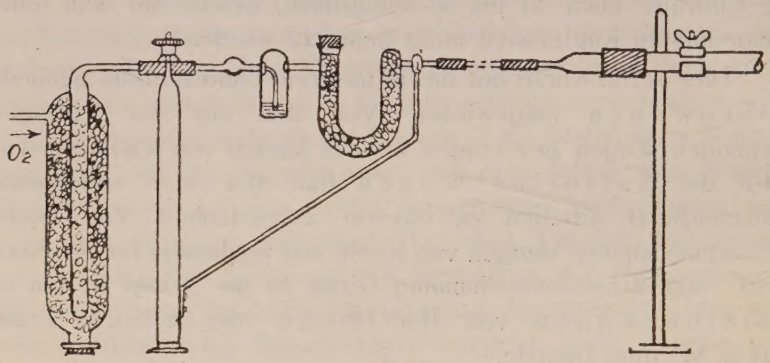
---

[5] Vergl. dazu Flaschenträger, Ztschr. f. angew. Chem. 39, 717, und die Veröffentlichung von Böck und Beaucourt in dieser Zeitschrift (VI. 1928, Seite 69).

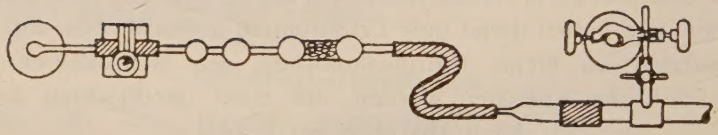
[6] O. Gerngroß und W. E. Schäfer: Mikro-Kjeldahl-Methode bei gerbereitechn. Untersuch. usw. Ztschr. f. angew. Chem. 36, 391 (1923), und V. Beermann: Die Anwendung der Stickstoffbestimmung nach der Mikro-Kjeldahl-Methode in der Gärungsindustrie. Mikrochemie II, Heft 11/12.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

Als analytische Methoden, mit denen Reihenanalysen durchgeführt werden sollen, kommen für ein technisches Untersuchungslaboratorium nur solche in Frage, die auch von Hilfskräften leicht erlernt und benützt werden können. Während zum Beispiel die Erlernung der Mikro-Kjeldahl-Methode, der Pregl schen Schwefel- oder Halogenbestimmung oder der Mikro-Dumas-Methode an den Ausführenden keine besonderen Ansprüche stellt,



IV

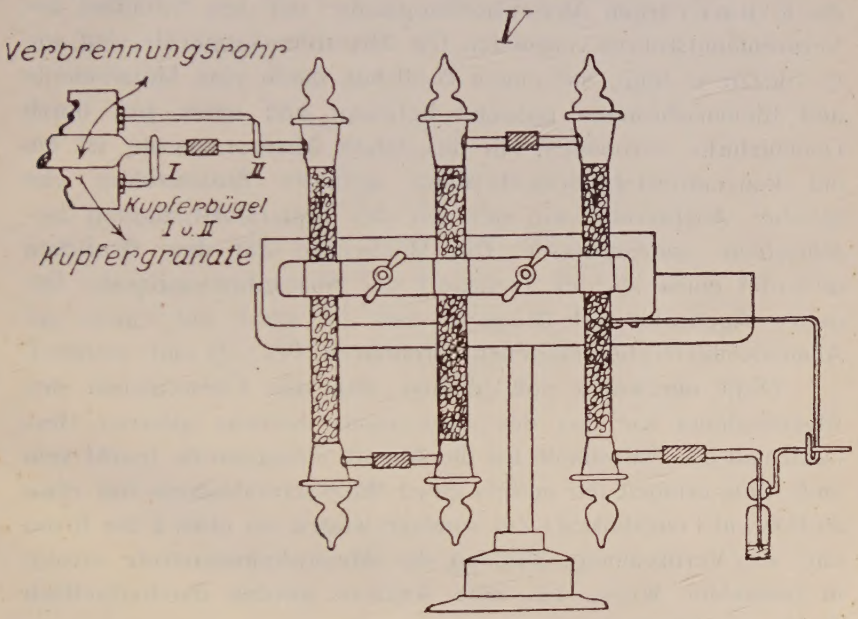


Montierung der Sauerstoffreinigung

stößt man mit dem Anlernen der Pregl schen Kohlen-Wasserstoffbestimmung des öfteren auf Schwierigkeiten. Dieses war der Grund, weshalb wir die sonst ausgezeichnete und in der Hand eines geschickten Experimentators sicher zum Ziele führende Pregl sche Methode mit der von F. Wrede[7] angegebenen (welche letzten Endes nur eine Modifikation des Pregl schen Verfahrens ist und keine Neuerung sein will) vertauscht haben.

[7] Ber. 55, 557 (1922).

Druckregler und Mariottesche Flasche fallen hier fort; es genügt ein Gasometer, und zwar für Sauerstoff; die Absorptionsröhrchen werden mit Sauerstoff gefüllt gewogen. Wir geben in Kürze die zur Zeit von uns benützte Anordnung, die sich auch in den Händen von angelernten Hilfskräften bewährt hat, wieder. Aus dem Gasometer, der mit Bombensauerstoff gefüllt ist, tritt der Sauerstoff durch dünne Bleiröhrchen in einen kleinen nach Art der Gastrockentürme gefertigten Vorreiniger ein; dieser ist je zur Hälfte mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt. An ihn schließt



Absorptionsapparatur

sich, durch ein etwa 5 cm langes Schlauchstück verbunden, der Pregl'sche Blasenzähler mit dem U-Röhrchen an. Auf das Schlauchstück drückt ein Präzisionsquetschhahn, durch den die Regulierung des Sauerstoffstromes (4 bis 8 ccm pro Minute) erfolgt. Von dem U-Röhrchen führt eine etwas längere Schlauchverbindung zum Verbrennungsrohr. Vorreiniger, Quetschhahn und U-Röhrchen sind fest miteinander verbunden; die letzten beiden sind in Höhe der Mündung des Verbrennungsrohres montiert. (Vgl. Skizze IV.)

Das Verbrennungsrohr (500 mm lang; 8 mm l. W.) ist aus Bergkristall gefertigt und in der von Pregl angegebenen Weise ge-

füllt; lediglich der Bremspfropf fällt fort. Um ein Eindringen des Halogensilbers aus der Silberwolle in die Wandungen des Bergkristallrohres möglichst zu verhindern, ist diese in Asbestpapier nach Art einer gut gestopften Zigarette verpackt. Ein Verbrennungsgestell ist nicht erforderlich; das Verbrennungsrohr wird einerseits durch eine Stativklammer, anderseits durch die massive Kupfergranate gehalten; die Wärmeschutzdächer über den Brennern sind nach Art der Müller-Willenbergschen Apparatur an den einzelnen Brennern befestigt. Durch Gummiverbindung sind die Blumerschen Absorptionsapparate[8] mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres verbunden. Die Absorptionsapparate sind, wie es Skizze V zeigt, auf einem Brettchen durch eine Metallamelle und Klemmschrauben passend befestigt und unter sich durch Gummistücke verbunden. An das letzte Absorptionsrohr ist ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllter Blasenzähler von gleicher Ausführung wie der bei der Sauerstoffreinigung beschriebene angeschlossen. Die Montierung auf dem Brettchen gestattet einen leichten Transport der Absorptionsapparate. Die ganze Apparatur mit Brennern usw. ist stabil auf einem mit Aluminiumblech beschlagenen Grundbrett (95 × 25 cm) montiert.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß das Chlorcalcium des Blasenzählers wie das des Absorptionsröhrchens gleicher Herkunft und der Natronkalk für die Absorptionsapparate feucht sein muß. (Wir bringen ihn mittels eines Wasserzerstäubers auf etwa 20 Prozent Feuchtigkeit.) Zur Analyse wägen wir etwa 8 bis 10 mg ein; die Verbrennung, Wägung der Absorptionsapparate erfolgt in bekannter Weise. Für eine Analyse werden durchschnittlich 60 Minuten benötigt.

Wie schon eingangs erwähnt, lag uns viel daran, die Mikroanalyse hauptsächlich zur Untersuchung technischer Produkte mitheranzuziehen. Insbesondere für die Ermittlung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in Kohlen, Briketts, Koksen usw. schien uns die Pregl sche Methode recht brauchbar zu sein; Vorarbeiten auf diesem Gebiete waren bereits bekannt[9]. Unsere bisherigen Versuche haben ergeben, daß die mit etwa 10 mg Einwaage erhaltenen Mikrowerte den Makrowerten, bei denen etwa das Zwanzigfache

[8] Pregl, Mikroanalyse 1923, Seite 49.

[9] Vergl. dazu R. Strebinger und L. Radlberger, Oest. Chem. Ztg. 22, 1919, Seite 67, und A. Benedetti-Pichler, Ztschr. analyt. Chem. 1922, Seite 319 ff. (In dieser Abhandlung sind auch inter-